

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年5月6日 (06.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/038074 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: D01F 9/127, 9/133, C01B 31/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013795

(22) 国際出願日: 2003年10月28日 (28.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-313101  
2002年10月28日 (28.10.2002) JP(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
カーボン・ナノテク・リサーチ・インスティテュート (CARBON NANOTECH RESEARCH INSTITUTE  
INC.) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都千代田区大手町一  
丁目2番1号 三井物産株式会社内 Tokyo (JP).

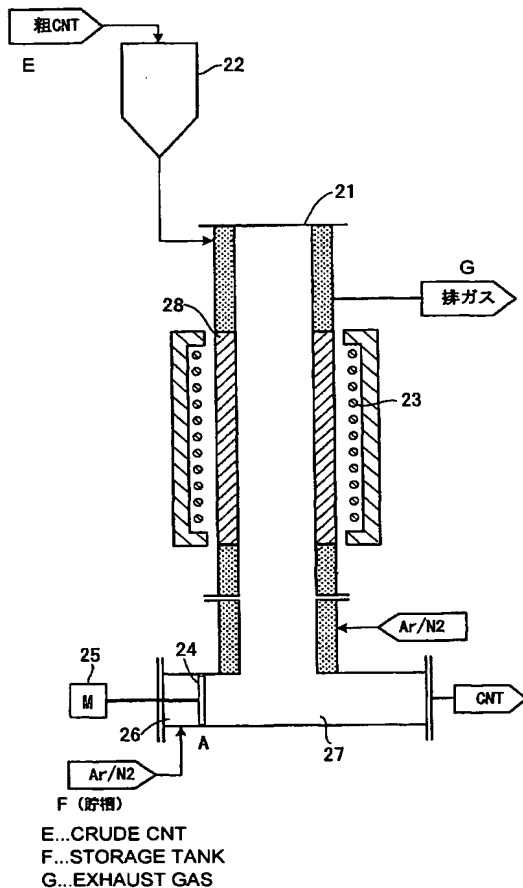
(71) 出願人 および

(72) 発明者: 西村 邦夫 (NISHIMURA, Kunio) [JP/JP]; 〒  
100-0004 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 三  
井物産株式会社内 Tokyo (JP).(74) 代理人: 藤本 英介, 外(FUJIMOTO, Eisuke et al.); 〒  
100-0014 東京都千代田区永田町二丁目14番2号  
山王グランドビルディング3階317区 藤本特許法  
律事務所内 Tokyo (JP).(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR HEAT TREATMENT OF POWDER OF FINE CARBON FIBER

(54) 発明の名称: 微細な炭素繊維の粉体熱処理法及び熱処理装置



(57) Abstract: A method of heat treatment of a powder, wherein a fine carbon fiber powder being taken out from a reaction furnace for the formation thereof and being not placed in a specific container nor press-molded, or an amorphous and powdery fine carbon fiber prepared by pressing fine carbon fibers followed by pulverizing is, as it is, heated in a furnace at a temperature of 800°C or higher in an atmosphere of an inert gas or a hydrogen gas, to thereby vaporize a volatile component attached thereto and carbonize at a higher temperature; and an apparatus for heat treatment of a powder, wherein a heating furnace section is partitioned by a plate for forcing a fine carbon fiber powder therein or an agitation device, a tube for withdrawing a gas inside the furnace is provided in one of the compartments formed in the furnace by the plate or the device positioned near to the opening for feeding the fiber and an opening for feeding a fresh gas is provided in a compartment near to the opening for discharging said fiber.

(57) 要約: 微細な炭素繊維を特定の容器に充填あるいは圧密成型せずに、該炭素繊維生成の反応炉から取り出された粉体のまま、または微細な炭素繊維を圧縮して解砕し不定形の粉体状にした後に不活性ガス雰囲気または水素ガス雰囲気下で800℃以上の温度で加熱炉で加熱して、繊維に付着している揮発成分を気化させ、さらに高い温度で炭化させる粉体熱処理方法、及び加熱炉部分が、炉内の微細な炭素繊維押し込み板または攪拌装置で仕切られて、これらの板又は装置で仕切られたコンパートメントのうち繊維供給口に近い部分に雰囲気ガス抜き出し管を設け、該繊維の出口に近い部分にガス供給口を設けた粉体熱処理装置。



HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,  
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 微細な炭素繊維の粉体熱処理法及び熱処理装置

## 5 技術分野

本発明は、優れた電子放出能、水素吸蔵能、導電性、熱伝導性等の特性を有し、  
Liイオン電池をはじめとする各種2次電池、燃料電池、FED、超伝導ディバ  
イス、半導体、導電性複合材等に用いられる微細な炭素繊維材料の製造法及び製  
造装置、さらに詳しくは、非酸化性雰囲気下でCVD法で製造した気相法炭素繊  
10 維や、単層及び多層カーボンナノチューブ、又は該カーボンナノチューブの混合  
物を、要求される品質を備えた製品にするための熱処理法及び熱処理装置に関す  
る。

## 背景技術

15 CVD法で製造した気相法炭素繊維やカーボンナノチューブは、反応炉から取  
り出した、いわゆるAs Grownの製品には、しばしば揮発性のタール分として未反  
応の有機化合物や重合物が多く含まれている。これらの未反応の有機化合物や重  
合物が表面に吸着したAs Grownの該炭素繊維やナノチューブは、複合材料化する  
時に、処理過程でトラブルの原因になるだけでなく、結晶性も悪いため、揮発成  
20 分を除いて結晶性を改善するためには、熱処理が必要であることが公知となっ  
ている。そして、この低沸点や高沸点の炭素成分であるタール分を揮発させ、該繊  
維やナノチューブを確実に炭化・結晶化するために、例えば、予め1500℃以  
下の温度で該揮発成分を焼成し、その後2000～3000℃で炭化・結晶化の  
熱処理を行う2段階処理法が行われている。しかし、これらの方法においては、  
25 繊維またはナノチューブを坩堝やポート等の容器に充填するか、圧密成型してか  
ら回分式で熱処理される（特開昭60-021911、特開昭62-133120、

特開昭62-191515、特開平02-006624、特開平06-101118、  
特開平06-212517、特開平10-025626、特開平10-312809、  
特開2000-208145)。

5 気相法炭素繊維及びカーボンナノチューブは、嵩密度(Bulk Density)が0.1  
g/cm<sup>3</sup>以下と極めて小さいので、これを大量に熱処理するには極めて大きな容  
量の熱処理装置が必要となる。したがって、実際に工業化しようとする、設備  
やエネルギーのコストが膨大になる。そこで、工業的に遂行可能なプロセスを実  
現するには、嵩密度を大きくして設備をコンパクトにする必要があり、そのため  
10 がとられている。しかし、これらの方法は以下のような問題点がある。

A) 容器に充填する方法の問題点

- 1) 容器は黒鉛の坩堝となり、大量に処理するには大容量の黒鉛坩堝が要求され、コストが大きくなる。
- 2) 容器に入れる時に圧力を加えなければ充填量が極めて小さく、効率が悪い。
- 15 3) 坩堝を使用する場合、圧力を加えても、嵩密度は高々150kg/m<sup>3</sup>以下であり、容器重量に対して、製品重量が極めて小さい。
- 4) したがって、使用されるエネルギーの大半は容器の加熱に消費される。
- 5) 充填装置も大掛かりなものとなり、装置費用がかかる。
- 6) 設備費用及び運転費用を勘案すると商業的にコストの高い製品となる。

20 B) 圧密成型法の問題点

- 1) 圧密成型を行っても成型体の密度は150kg/m<sup>3</sup>以上には大きくできない。
  - 2) 圧縮成型しても加えた圧力を開放すると、繊維の弾性により体積が膨張する。
  - 3) 粉体圧縮操作のため、繊維集合体の中まで均一な圧力を加えることが難しく、成型が容易でない。
  - 25 4) 成型体の密度が低く、弾性膨張するので成型体の強度が操作上十分でない。
- 圧縮成型した粉体の圧力開放した時に発生する弾性膨張は、成型体の崩壊を起こ

し、力を伝達できない無秩序な無定形粉体となり、この崩壊部分の繊維が炉内あるいは成型体移動管路内で閉塞を起こす。加えて、繊維径が小さくなるほど繊維圧縮後の弾性による膨張が強くなるので、より該閉塞が起こりやすくなる。したがって、微細な炭素繊維を熱処理する工程でトラブルが起こりやすい。

- 5      しかし、これまでに反応炉から排出された粉体のままで連続的又は回分式で熱処理される方法は、熱効率が悪く熱処理が不十分となると考えられていたため、かかる方法で熱処理を行う報告は無い。

- 上記のように、容器に充填する方法や圧密成型する方法では、装置の複雑化、それに伴う装置コストと製造コストの増加により商業的に効率の良い熱処理は難しい。本発明は、微細な炭素繊維を大量に安価に熱処理し、結晶化を進める方法及び装置を新たに提供することを目的とする。
- 10

#### 発明の開示

- 本発明で微細な炭素繊維とは、気相法炭素繊維（V G C F）、カーボンナノチューブ、カーボンナノコーン、カーボンナノコイル及びリボン状カーボンファイバー等の微細な繊維状の炭素材料をいう。
- 15

- 気相法炭素繊維及びカーボンナノチューブ等炭素系繊維材料の特性は、その結晶性と深い関係がある。本発明者は、鋭意研究の結果、驚くべきことに気相法炭素繊維やカーボンナノチューブ等は、熱伝導性が良いだけではなく、極めて短時間で結晶性が向上するという従来の常識に反する知見を見出した。したがって、粉体のまま処理するか又は粉体を圧縮して解砕した不定形粉体を処理することにより十分な熱処理を達成することが可能であり、かつ、かかる方法を用いる方が、はるかに効率的に結晶化することが可能であることが判り、本発明を完成した。
- 20

- 本発明は、これらの物質が極めて熱伝導性の良いことに着目し、反応炉から排出されたままの粉体を直接熱処理するか又は粉体を圧縮して解砕した不定形の粉体を処理して、結晶する方法及びそのための装置である。
- 25

本発明の特徴は、

- 1) 微細な炭素繊維を、特定の容器に充填あるいは圧密成型せずに、粉体のまま加熱炉に充填して熱処理を行う方法で、気相法炭素繊維及びカーボンナノチューブ等を反応炉から取り出した粉体のまま不活性ガス雰囲気または水素ガス雰囲気  
5 下で、800℃以上の温度で加熱する粉体熱処理方法及びその装置、
- 2) または微細な炭素繊維を一旦圧縮した後に解砕を行い、不定形の粉体にした後に、不活性ガス雰囲気または水素ガス雰囲気下で、800℃以上の温度で加熱処理する方法及びその装置
- である。これら1)、2)の方法により、微細な炭素繊維は流動性を持った粉体  
10 のまま熱処理されるので、熱処理を行った成型体の崩壊による装置内閉塞という現象を避けることができる。

本方法における圧縮と解砕は、加熱処理前に行われる。解砕後の粉体の嵩密度は、 $15 \sim 35 \text{ kg/m}^3$ が好ましく、 $20 \sim 30 \text{ kg/m}^3$ がより好ましい。

さらに、本発明の特徴は、

- 15 3) 炉内処理温度は800℃以上で、好ましくは(1)800～1500℃の温度で微細な炭素繊維に付着している揮発成分を気化させる第1段階の熱処理と、その後に(2)さらに1300～3000℃で炭化させる、第2段階の熱処理を行う。
- 4) 熱処理時の雰囲気ガスはアルゴン、ヘリウム、キセノン等の不活性ガスまたは水素を用い、不活性又は還元雰囲気下で熱処理する。部分的には hidrocarbon ガスを添加することも可能である。雰囲気ガスはどの方向に流しても良いが、粉体の取り出し口側から投入口側へ流し、第2段階の場合は重力的に下方に位置する側から上方に位置する側へ流すことが好ましい。
- 20 5) 熱処理装置においては、ガスの流入口、排出口は、粉体の出し入れ口に近い
- 25 部分に別途設けることが好ましい。
- 6) 加熱炉内は押し込み板、又は攪拌装置で仕切られていてもよく、これらの板

又は装置で仕切られた場合は各コンパートメントで最も原料供給側にある部分の原料投入口近傍のできる限り高温の部分、仕切られていない場合には前記 5) に記載された部分、好ましくは 1500℃以上の部位にガス抜き出し管を設ける。ガス抜き出し部の下流側には排ガス中の触媒成分、微細炭素繊維粉体等の同伴成分のトラップ及びタール等処理する排ガス処理装置を設ける。

- 7) 熱処理装置の炭素繊維粉体の排出口前後に気体を貯蔵できる気体貯槽があり、この貯槽は加熱炉に連結されている。この連結部に貯槽部分を閉鎖できる機構を設ける。貯槽閉鎖時に貯槽の内部圧力を加熱炉より高め、閉鎖機構を開放することにより蓄圧した圧力を加熱炉内に開放し、加熱炉内に圧力変動波を送る。この蓄圧は、加熱炉内の圧力より 1 kPa 以上高ければ十分であるが、これが 5 kPa 以上、さらに 20 kPa 以上高くてもよい。圧力変動波は間欠的に送ることがよく、そのサイクルは 10 秒～120 秒が好ましく、30 秒～60 秒がより好ましい。

- 上記加熱炉に圧力変動を送る装置は、熱処理された微細炭素繊維粉体を該粉体排出口より取り出して粉体を次の工程へ送り出すための押し出し装置を兼ねていてもよく、この場合、押し出し板が上記閉鎖機構となる。

8) 加熱炉は水平面から 0 度以上ないし鉛直の角度を持つ縦型炉で、好ましくは鉛直に設置されていることが望ましい。

- 加熱炉は断面形状が、円形、楕円形、多角形または矩形の管状で、炉には加熱部分が設けられている。加熱方法は、高周波で炉心管を直接加熱する方法、抵抗加熱装置で炉心管を加熱する方法のいずれでもよい。

微細な炭素繊維をこの炉内で重力落下させることにより、加熱炉内を連続的に移送させる。

- 9) 上記粉体熱処理装置には、微細な炭素繊維を上記加熱炉に供給する供給装置、上記加熱炉に不活性ガスまたは水素ガスを供給する雰囲気ガス供給装置、上記加熱炉から微細な炭素繊維を回収する回収装置、上記加熱炉の内部における粉体の

流れを制御する制御装置、上記加熱炉からの排ガス中の同伴成分のトラップが設置される。

- 本発明の方法によれば、従来の熱処理法に比較して、坩堝又は圧密充填による成型装置を必要としないため装置コストが格段に安くなる。さらに坩堝の加熱エネルギーもかからず、運転コスト低減に大きな期待ができる。そのうえ、装置が単純化され、トラブルが少なくなる。

#### 図面の簡単な説明

- 図 1 は、実施例 1 で使用した回分式の熱処理装置の概略図である。
- 10 図 2 は、実施例 2 で使用した連続式の熱処理装置の概略図である。
- 図 3 は、実施例 3 で使用した半回分／連続式の熱処理装置の概略図である。
- 図 4 は、実施例 2 において熱処理前の微細炭素繊維の示差熱分析のチャートである。
- 図 5 は、実施例 2 において熱処理後の微細炭素繊維の示差熱分析のチャートである。
- 15

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明は、回分式、連続式、半回分及び／または連続式の 3 種類のいずれかの方法で実施できる。

- 20 回分式の粉体熱処理装置は、鉛直から水平までの任意の一定角度を持つ、管状又は筒状の加熱炉を備えた粉体熱処理装置であり、該加熱炉に往復駆動式の熱処理された微細炭素繊維の押し込み装置及び炉の閉止板を備えた粉体熱処理装置である。下部に粉体の未加熱部の短絡を防ぐための保持版と、炉の上部に粉体の圧縮及び／又はかきとり機能を有する押し込み板を有することを特徴とする。この
- 25 押し込み板と保持板を交互又は一定のタイムスケジュールにしたがって駆動させ、上部から投入された粉体を回分式に加熱処理する。



連続式の粉体熱処理装置は、水平面から0度より大きい、最大で鉛直の粉体が重力で流動できるのに十分な角度を持つ縦型の加熱炉を備えた粉体熱処理装置であり、管状又は筒状の加熱炉を備えた装置であって、微細な炭素繊維が該炉内を重力で流動することによって連続的に移動する粉体処理装置である。

- 5 圧縮及び解砕された粉体を上部より炉内に投入し積層させる。かかる粉体は、力を伝達できない無秩序の無定形粉体となることがない点で操作性が極めて優れている。この時、該粉体は比重が非常に小さいことと弾力性が高いことにより、炉内で圧縮成形されることはない。すなわち、本発明の粉体熱処理装置の加熱炉においては、炉内の粉体最下面における粉体の圧力は、2 k P a 以下であることが好ましく、より好ましくは1. 5 k P a 以下であり、1. 1 k P a 以下であることが最も好ましい。かかる範囲内の圧力であると、炭素繊維の圧縮や成形が起らず、従ってその解砕による管の閉塞を効果的に防ぐことができるからである。例えば、嵩密度が30 k g / m<sup>3</sup>の場合、粉体が10 m 積層した時、粉体最下面圧力は0. 294 k P a にすぎず、また、100 k g / m<sup>3</sup>の場合は約1 k P a にすぎない。特開平8-60444によれば、微細炭素繊維成形のために必要な圧力は、0. 1 k g / c m<sup>2</sup> (=9. 81 k P a) 以上と記載されている。これをもと
- 10
- 15

- 20 すると、上記例示の粉体自重による圧力は粉体圧縮するには不十分である。
- 熱処理された粉体は加熱炉下部より排出される。下部排出機構がレシプロ式押し出し装置なのでピストンの連結棒側にガスを供給することにより、押し出し板が粉体を押し出した時に加熱炉内に弱い圧力変動を与えることができる。

炉心管は円筒状が望ましい。また、炉心管の口径は1000 mm φ 以下が望ましく、700 mm φ 以下がより好ましく、500 mm φ 以下であることが最も好ましい。かかる範囲であると、自重で移動する炭素繊維に対し、十分な加熱が可能な伝熱効率を得ることができるからである。

- 25 半回分及び／又は連続式の粉体熱処理装置は、水平またはほぼ水平に設置された横型の加熱炉を備え、断面の形状が円形、楕円形、多角形又は矩形である管状

- または筒状の炉で、炉内の内壁を完全に塞がない押し込み板が、炉の中心を通るように設置された駆動軸に複数設置され、該駆動軸は回転運動及び水平方向に往復運動をする、内側に加熱部分を備えた炉であって、微細炭素繊維が半回分式又は連続式に移動する粉体熱処理装置である。原料投入装置から粉体を連続又は回
- 5 分式に投入して、平板又は曲板の押し込み板を取り付けた回転及び往復可能な駆動軸を回転・往復を繰り返すことにより、連続的及び／又は回分式に粉体を押し込み移動させ、下流の下部から処理した繊維を取り出していく装置である。該押し込み板は板状や曲面状であって、粉体の滞留の制御をできる構造のものである限りにおいてその形状は限定されず、一定の間隔及び／又は一定の角度をつけて
- 10 取り付けることもできる。さらに軸を平行振動又は回転振動させる構造にすることもできる。これによって粉体の滞留時間を調節すると同時に、粉体と炉内壁面を接触させて伝熱効率を上げることができる。処理温度が1500℃以上の場合にはこれらの機械部分の材質をセラミックス材料や黒鉛材料にすることが望ましい。
- 15 加熱炉の加熱手段は目標温度に適した方法を選択すればよく、抵抗加熱、高周波過熱等の方法をとることができる。2000℃以上の場合には高周波加熱が好ましい。材質は加熱方法に適したものを選択すればよく、高周波加熱の場合には黒鉛材が好ましい。

## 20 実施例

次に、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

### 実施例1

#### 回分式装置

- 25 図1に示す装置により実施した。

炉内径の直径が200mmの縦型回分式加熱炉で、上部に熱処理するAs Grown

の微細な炭素繊維の投入装置(7)及び該材料を押し込み、かつ掻きだすための押し込み板(1)の上下駆動機構(9)が装備されている。加熱部の上部に排ガスの放出口がある。下部には熱処理後の該微細な炭素繊維の回収タンク(8)、熱処理された炭素繊維の排出板(5)とその駆動機構(10)、未処理の炭素材料の漏れを防ぐための保持板(4)とその駆動装置(11)からなる回収機構が設置される。該保持板は均熱部の末端Aの位置と、掻きだす操作ができるようなBの位置の間を交互に反復運動する。雰囲気調整用の不活性ガスは下部の保持板収納部分から導入し、加熱部の上部からは放出口から排出される。

尚、図1で(2)はヒーター、(3)は高周波発振コイル、(6)は断熱材である。

#### 10 運転手順

図1により手順を説明する。

雰囲気ガスを流す。

押し込み板を上端まで上げる。

保持板をAの位置に上げ、未処理の炭素原料(as Grown)の漏れを抑える。

#### 15 微細炭素繊維原料を導入する。

押し込み板を数回上下させながら均一にした後、押し込み板をCの位置まで下降させて該炭素繊維を圧縮する。

一定時間の間その位置で駆動を止めて均熱になるまで加熱する。

熱処理が完了したら保持板をBの位置まで下げる。

#### 20 押し込み板を押し込みながらAの位置まで下げる。

処理済の該炭素繊維を排出板で排出する。

排出板を初期位置まで戻す。

押し込み板を上端まで上げる。

保持板をAの位置に上げる。

#### 25 上記サイクルを繰り返す。

操作条件及び結果

加熱炉温度：2800℃、均熱部長さ：600mm

アルゴンガス流量：10L/min

原料：カーボンナノチューブ(As Grown) 送り量：1kg/回

加熱時間：5min

5 原料 $d_{002}$ (層間隔) = 0.369nm

2800℃処理後  $d_{002}$  = 0.339nm

## 実施例2

### 連続式装置

図2に示す装置を使用して実施した。

- 10 炉内管内径350mmφ、加熱部分長1250mmの連続式加熱炉で、上部から圧縮した後に解砕したAs Grownの微細な炭素繊維の投入装置(22)、排ガス放出装置が装備され、装置下部から導入された雰囲気ガスが放出される。下部は熱処理後の該炭素繊維の回収部分(27)、熱処理された該粉体の排出板(24)と駆動装置(25)からなる回収装置がある。排出板(24)の駆動装置側(26)に雰囲気ガス供給装置があり、排出板がAの位置にある時、(26)側の部屋の内部を加熱炉本体(21)より1kPa高く圧力を設定する。
- 15

### 運転手順・条件

図2により手順を説明する。

雰囲気ガスを流す(空塔速度：10mm/sec)。

- 20 炉を加熱する(低温処理：900℃)。

微細炭素繊維粉体を導入する(滞留時間8分、嵩密度30kg/m<sup>3</sup>)。

重力で(27)に落下してきた該粉体を押し出し(24)で排出する。(24)のサイクルタイムは30秒。したがって、加熱炉内に与える圧力変動のサイクルタイムは30秒である。

- 25 尚、図2で(23)は高周波コイル、(28)は炉の加熱部分(炉心)を示す。

### 結果

示差熱分析で処理前後を比較したところ、揮発成分が除去されていた。

図 4 に処理前の微細炭素繊維、図 5 に処理後の微細炭素繊維の示差熱分析のチャートを示す。

### 実施例 3

#### 5 半回分/連続式装置

図 3 に示す装置を使用して実施した。

炉内径の直径が 200 mm の横型回分式加熱炉で、炉の長さ方向に設けた可動軸 (34) に押し込み板 (33) を取り付ける。この押し込み板は半径方向に欠きとり部分を有し、完全に流路を塞がない構造を持つ。本実施例では図 3 に示すように円盤を切り取った構造とした。押し込み板の枚数は押し込み距離に合わせて設定すればよく、本実施例は a, b, c, d, e の 5 枚とした。さらに押し込み板は可動軸に固定するが、固定方向は各板の欠きとり部分が軸に沿って見たとき重なるように設定した。この可動軸は黒鉛材料とした。軸方向の各々の押し込み板の位置は、均等に配置しても良いし、不均一でも良い。均熱部分外部の部分は間隔を変えても良い。本実施例では均等間隔に配置した。押し込み板の駆動方向は軸に沿って一定距離を往復する運動と、軸を 180 度づつのステップ運動で回転又は往復転動する方向であり、駆動装置 (35) によって行う。

尚、図 3 で (31)、(32)、(37) は、それぞれヒーター、断熱材及び製品回収装置である。

#### 20 運転手順

図 3 により手順を説明する。

雰囲気ガスを流し、炉を加熱する。

運転開始時には押し込み板を押し込み部分を下にして a を A の位置に置く。このとき e の板は加熱部の末端 E にある。

25 原料投入装置 (36) から原料カーボンナノチューブ (As Grown) を a と b の間に供給する。

一定量該原料を供給したら押し込み板 a を B の位置まで押し込む。この時 5 枚の板が同時に動き e の板は F の位置にくる。

この位置で 180 度転動（板が半転して上下が入れ替わる）させ、板の位置を上下入れ替える。

- 5 押し込み板を a を B から A の位置まで引き戻す。原料は b と c の間にある。

この位置で押し込み板を半転する。

原料を a と b の間に供給する。

一定量該原料を供給したら押し込み板 a を B の位置まで押し込む。

この位置で押し込み板を半転する。

- 10 押し込み板 a を B から A の位置まで引き戻す。原料は b と c の間と c と d の間にある。

この位置で押し込み板を半転する。

原料を a と b の間に供給する。

一定量該原料を供給したら押し込み板 a を B の位置まで押し込む。

- 15 この位置で押し込み板を半転する。

押し込み板 a を B から A の位置まで引き戻す。原料は b と c の間、c と d の間及び d と e の間にある。

この位置で押し込み板を半転する。

原料を a と b の間に供給する。

- 20 一定量該原料を供給したら押し込み板 a を B の位置まで押し込む。

この時 d と e の間にあったナノチューブは熱処理が終わり、E と F の間に移るのでここから回収装置に移る。

この操作を繰り返すことによって、投入口から投入された原料粉体は順次熱処理されながら下流方向に押し込まれて、末端から排出される。

- 25 操作条件及び結果

加熱炉温度：2800℃、均熱長さ：600mm

アルゴンガス流量：10 L/min

原料：カーボンナノチューブ (As Grown) 送り量：1 kg/5 min

原料  $d_{002} = 0.370 \text{ nm}$

2800℃処理後  $d_{002} = 0.337 \text{ nm}$

5

#### 産業上の利用可能性

本発明の方法で製造される微細炭素繊維は、優れた電子放出能、水素吸蔵能、導電性、熱伝導性等の特性を有し、Liイオン電池をはじめとする各種2次電池、燃料電池、FED、超伝導デバイス、半導体、導電性複合材等に用いられる。

10

## 請 求 の 範 囲

1. 微細な炭素繊維を、特定の容器に充填あるいは圧密成型せずに、該炭素繊維生成の反応炉から取り出された粉体のままで不活性ガス雰囲気または水素ガス雰囲気下で800℃以上の温度で加熱処理することを特徴とする粉体熱処理方法。
- 5 2. 微細な炭素繊維を、圧縮して解砕し不定形の粉体状にした後に不活性ガス雰囲気または水素ガス雰囲気下で800℃以上の温度で加熱処理することを特徴とする粉体熱処理方法。
3. 請求の範囲2において、解砕後の粉体の嵩密度が、15～35 kg/m<sup>3</sup>である粉体熱処理方法。
- 10 4. 上記加熱処理は、1) 800～1500℃の温度で該微細な繊維に付着している揮発成分を気化させ、次いで2) 1300～3000℃の温度で炭化させる工程を含むことを特徴とする請求の範囲1～3のいずれかに記載の粉体熱処理方法。
- 15 5. 微細な炭素繊維を、特定の容器に充填あるいは圧密成型せずに、該炭素繊維生成の反応炉から取り出された粉体のままで不活性ガス雰囲気または水素ガス雰囲気下で800℃以上の温度で加熱するための加熱炉を備えることを特徴とする粉体熱処理装置。
6. 微細な炭素繊維を、圧縮して解砕し不定形の粉体状にした後に不活性ガス雰囲気または水素ガス雰囲気下で800℃以上の温度で加熱するための加熱炉を備えることを特徴とする粉体熱処理装置。
- 20 7. 加熱炉において、微細な炭素繊維粉体の供給口に近い部分に雰囲気ガス抜き出し口を設け、微細な炭素繊維粉体の排出口に近い部分に雰囲気ガス供給口を備えることを特徴とする粉体処理装置。
- 25 8. 加熱炉が、炉内の微細な炭素繊維押し込み板または攪拌装置で仕切られて、これらの板または装置で仕切られたコンパートメントのうち炭素繊維粉体の供給



口に近い部分に雰囲気ガス抜き出し管を設け、該粉体の出口に近い部分にガス供給口を備えることを特徴とする請求の範囲 5 または 6 に記載の粉体熱処理装置。

9. 加熱炉において、微細な炭素繊維粉体排出口の直前または直後に、加熱炉内に圧力変動を与えるための気体貯槽が取り付けられている請求の範囲 5 ～ 7 のい

5 ずれかに記載の粉体熱処理装置。

10. 上記気体貯槽による圧力変動を加熱炉に与えるための開閉可能弁または板を持つ請求の範囲 9 に記載の粉体熱処理装置。

11. 微細な炭素繊維を前記加熱炉に供給する供給装置、前記加熱炉に不活性ガスまたは水素ガスを供給する雰囲気ガス供給装置、前記加熱炉の内部における粉

10 体の流れを制御する制御装置、前記加熱炉から微細な炭素繊維を回収する回収装置、前記加熱炉からの排ガス中の同伴成分をトラップするトラップ装置をさらに備えることを特徴とする請求の範囲 5 ～ 10 のいずれかに記載の粉体熱処理装置。

12. 供給された微細な炭素繊維を、不活性ガス雰囲気または水素ガス雰囲気下で 800℃ 以上の温度で加熱処理する加熱炉を備え、該加熱炉は所定の方に延

15 在して管状または筒状をなし、かつ、その延在方向が水平面となす角が 0 度以上ないし 90 度をなすことを特徴とする粉体熱処理装置。

13. 前記加熱炉の内部において、微細な炭素繊維を重力で流動することによって連続的に移送することを特徴とする請求の範囲 11 に記載の粉体熱処理装置。

14. 前記加熱炉に、往復駆動式の微細な炭素繊維の押し込み装置及び炉の閉止  
20 板を備えたことを特徴とする請求の範囲 5 ～ 12 のいずれかに記載の粉体熱処理装置。

15. 前記加熱炉は、水平又はほぼ水平に設置された横型炉であり、

前記加熱炉には、その内壁を完全に塞がない板状の押し込み板が、炉の中心軸を通るように設置された駆動軸に複数設置され、

25 該駆動軸は、回転運動及び水平方向に往復運動を行うことにより粉体の流れを制御することを特徴とする請求の範囲 5 ～ 12 のいずれかに記載の粉体熱処理装置。

16. 微細な炭素繊維を半回分式又は連続式に移送することを特徴とする請求の範囲15に記載の粉体熱処理装置。

17. 熱処理をする微細な炭素繊維の平均直径が、 $1\mu\text{m}$ 以下、 $0.5\text{nm}$ 以上であり、見かけ密度が $100\text{kg}/\text{m}^3$ 以下であることを特徴とする微細な炭素繊維

5 維である請求の範囲5～16のいずれかに記載の粉体熱処理装置。

18. 熱処理をする微細な炭素繊維において、繊維の平均直径が、 $1\mu\text{m}$ 以下、 $0.5\text{nm}$ 以上であり、見かけ密度が $100\text{kg}/\text{m}^3$ 以下である単層カーボンナノチューブ及び/又は多層カーボンナノチューブである請求の範囲17記載の粉体熱処理装置。

図 1

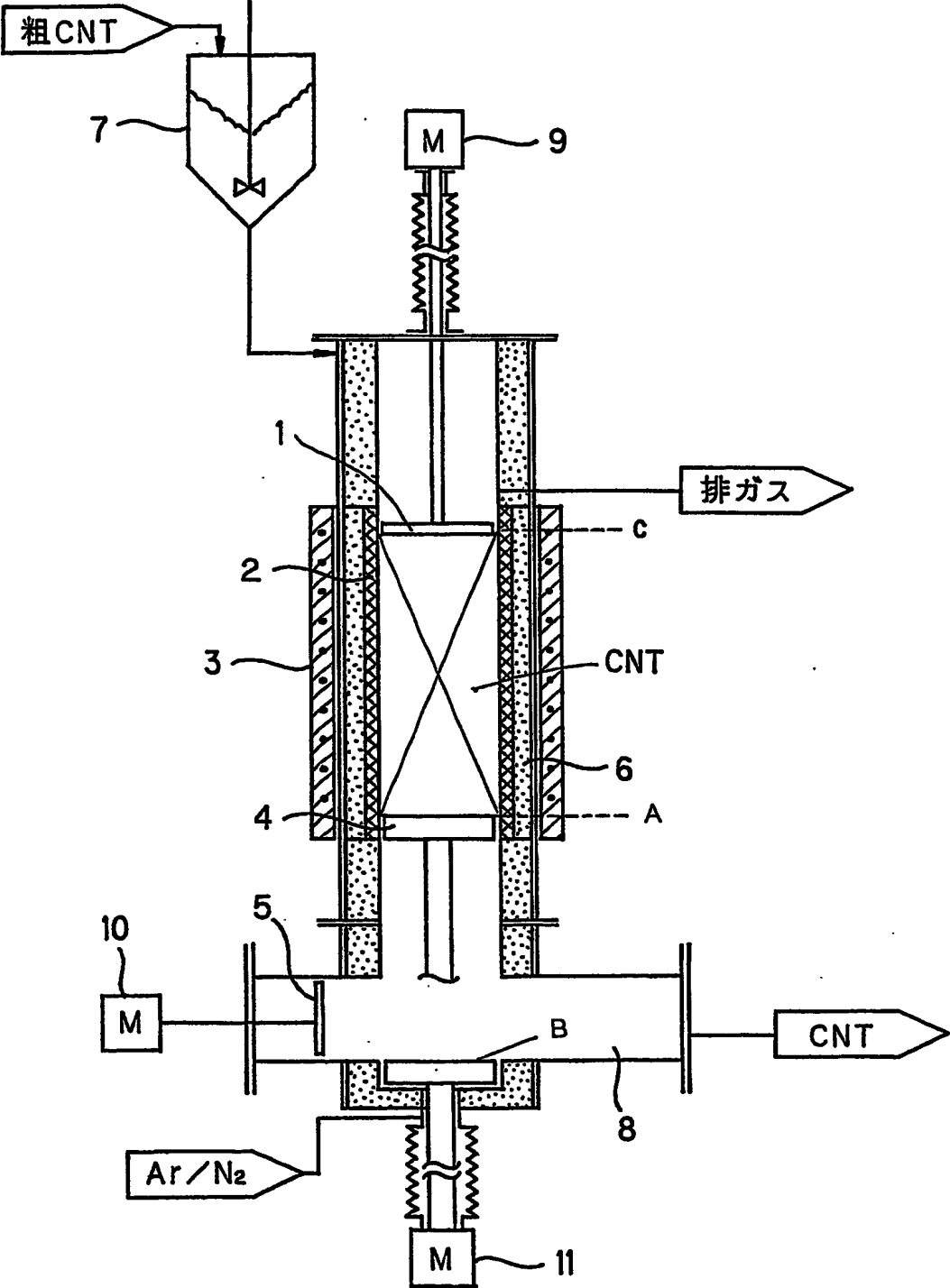


図2

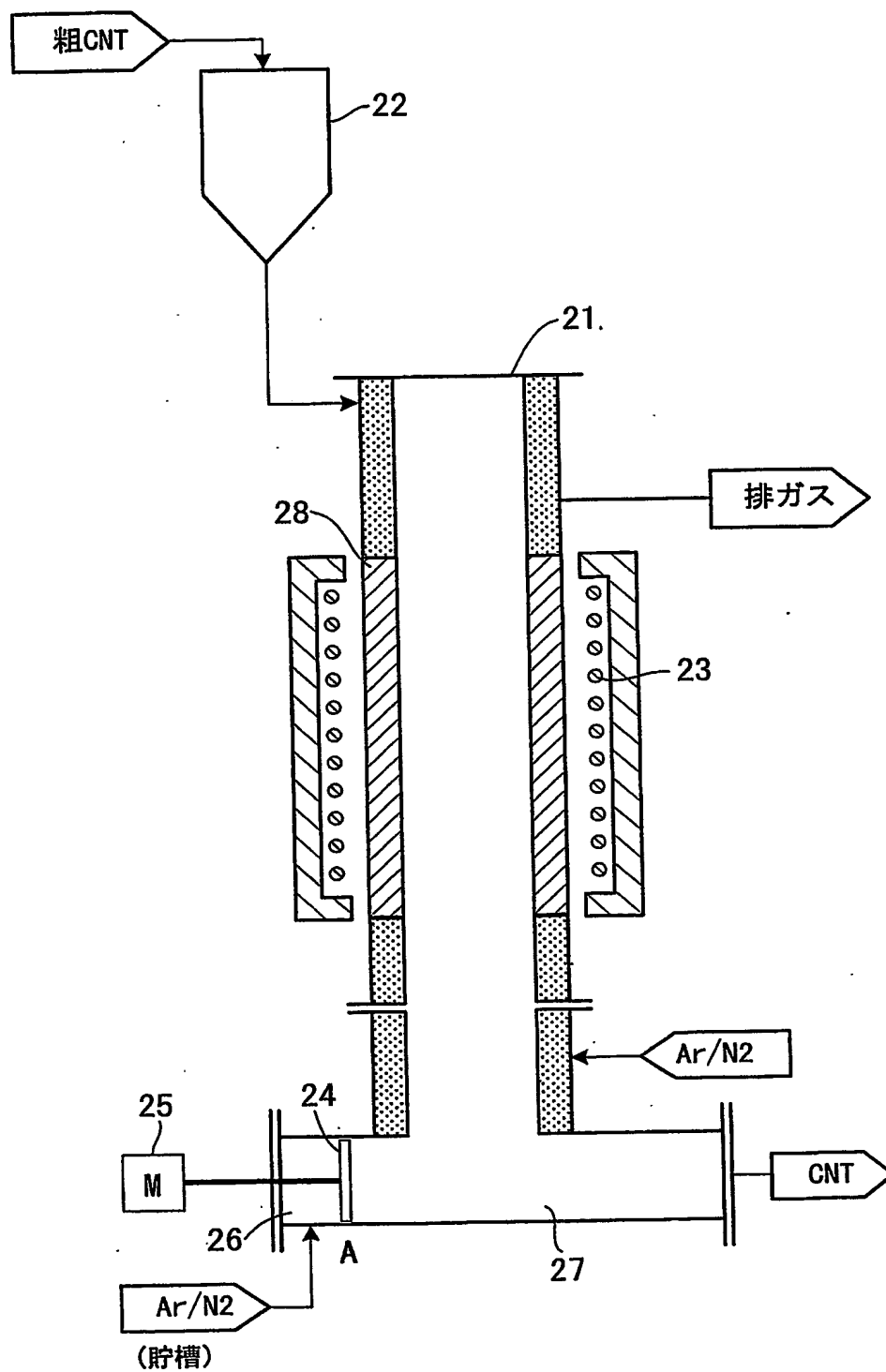


図 3

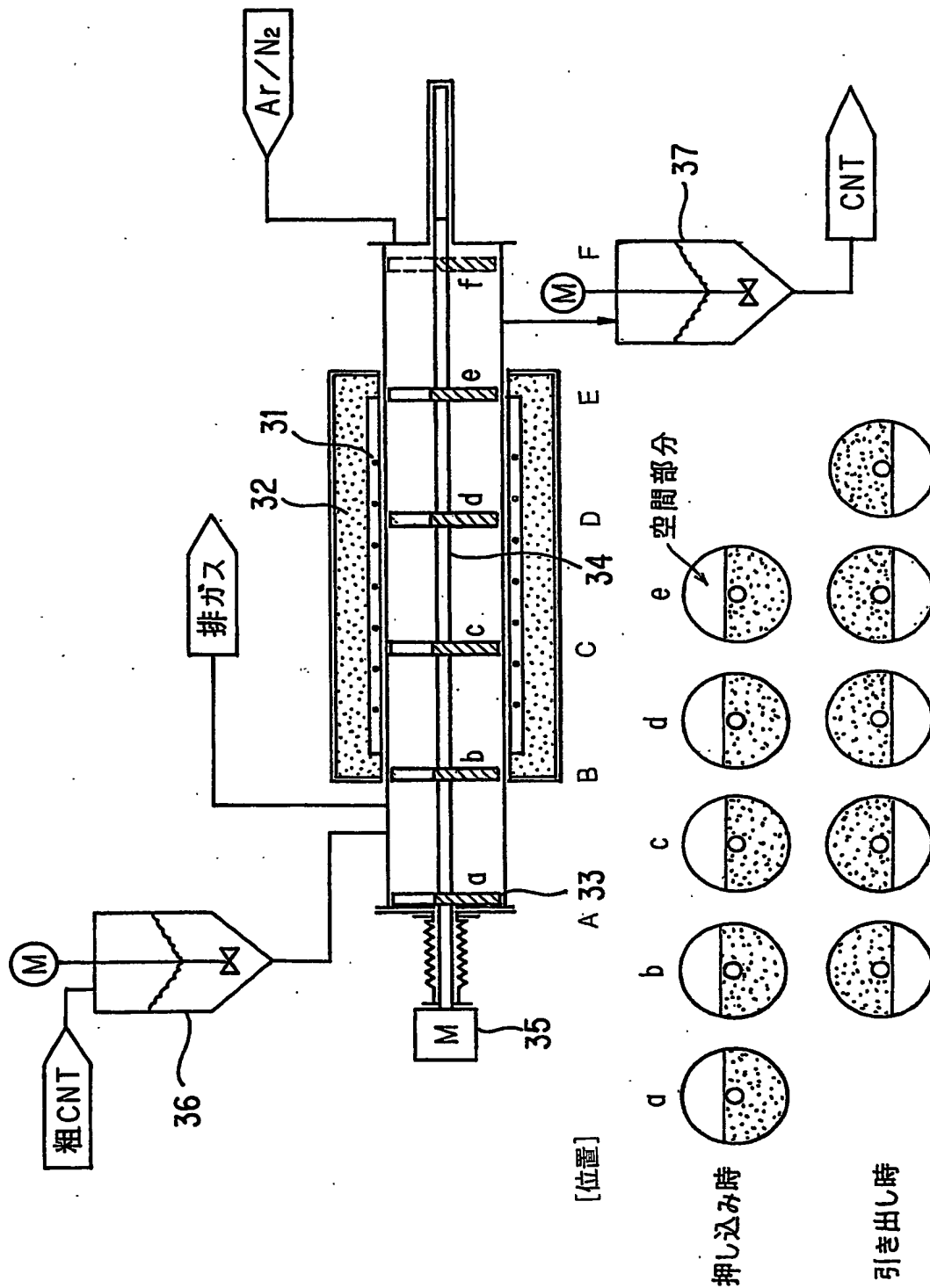


図4

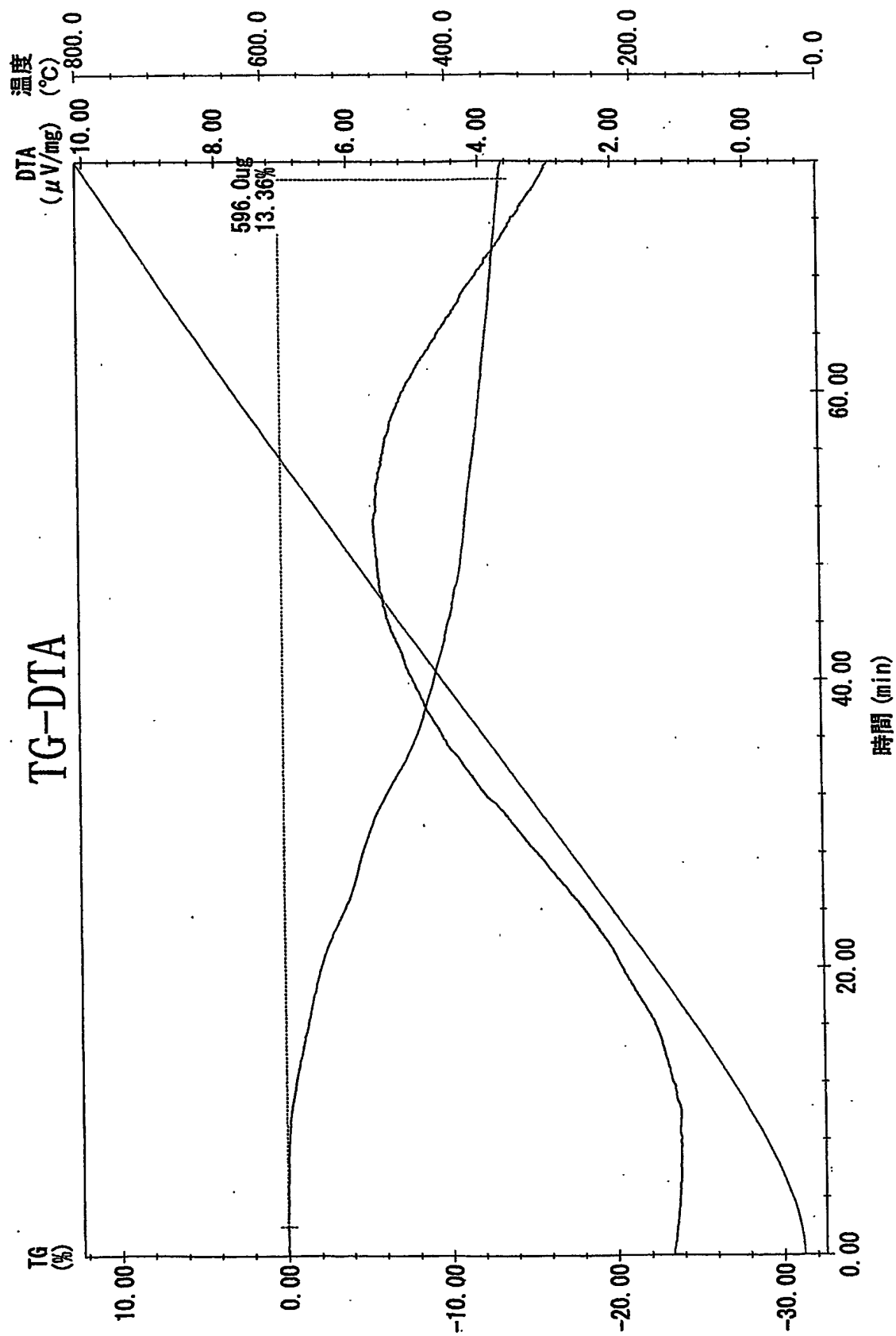
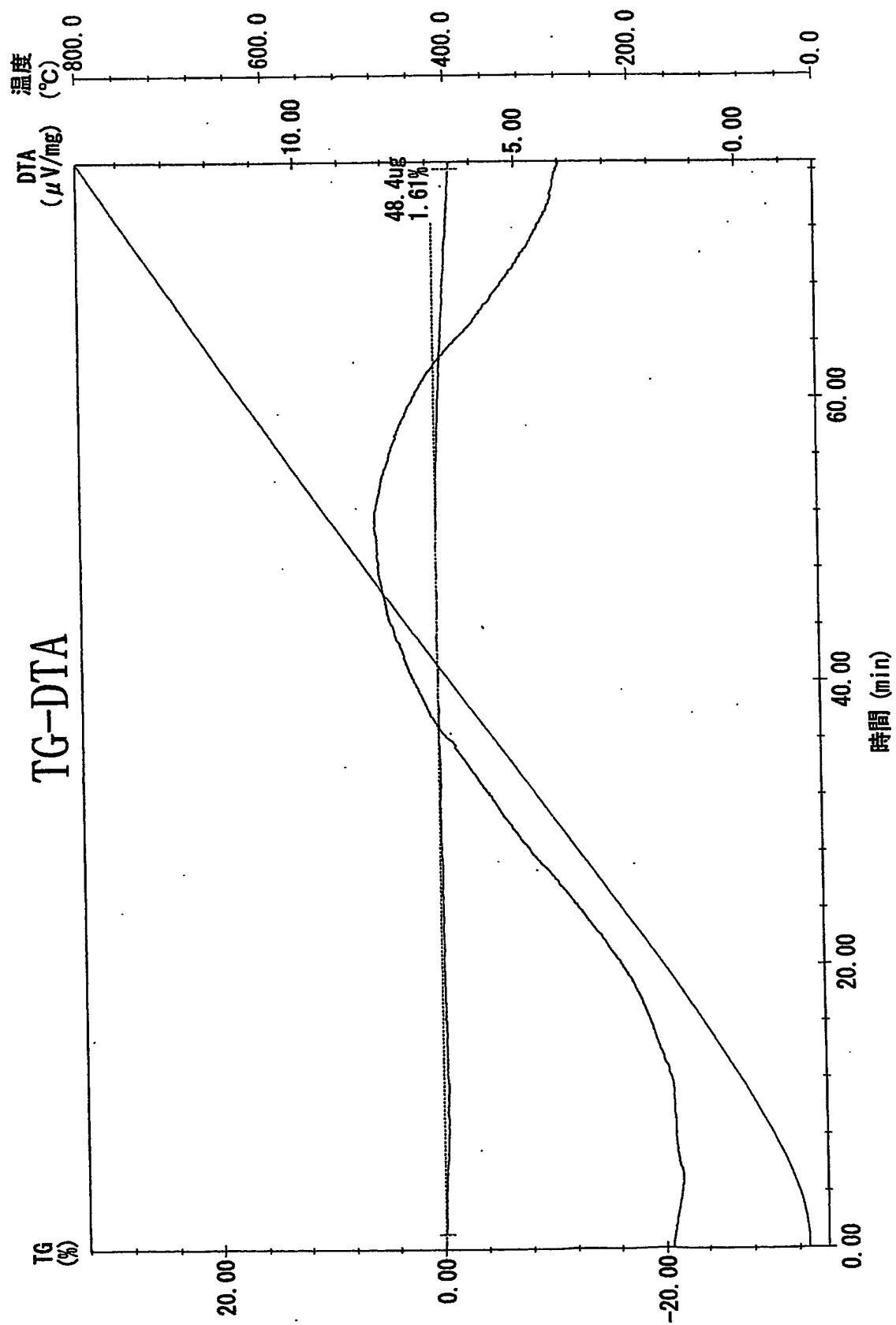


図5



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13795

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> D01F9/127, D01F9/133, C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> D01F9/127, D01F9/133, C01B31/02-31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-201630 A (Nikkiso Co., Ltd.), 18 July, 2003 (18.07.03), Full text (Family: none)	1, 4-8, 11, 12, 14, 17, 18
X	JP 2-259120 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 19 October, 1990 (19.10.90), Page 3, upper right column, line 16 to page 4, upper left column, line 13 (Family: none)	1-14, 17, 18
X	JP 2002-194625 A (Nikkiso Co., Ltd.), 10 July, 2002 (10.07.02), Full text (Family: none)	1, 4-8, 11, 12, 17, 18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
21 January, 2004 (21.01.04)

Date of mailing of the international search report  
03 February, 2004 (03.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13795

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-60444 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 05 March, 1996 (05.03.96), Par. Nos. [0004], [0016]; Fig. 1 (Family: none)	1-8, 11, 12, 14, 17, 18
A	JP 8-60446 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 05 March, 1996 (05.03.96), Full text (Family: none)	1-18
A	JP 49-92326 A (Takasago Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 03 September, 1974 (03.09.74), Full text (Family: none)	2, 3
A	JP 4-139013 A (Yazaki Corp.), 13 May, 1992 (13.05.92), Full text (Family: none)	2, 3

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. D01F9/127, D01F9/133, C01B31/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. D01F9/127, D01F9/133, C01B31/02-31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2003-201630 A (日機装株式会社) 2003. 07. 18, 全文 (ファミリーなし)	1, 4-8, 11, 12, 14, 17, 18
X	JP 2-259120 A (旭化成工業株式会社) 1990. 10. 19, 第3頁右上欄第16行~第4頁左上欄第13行 (ファミリーなし)	1-14, 17, 18
X	JP 2002-194625 A (日機装株式会社) 2002. 07. 10, 全文 (ファミリーなし)	1, 4-8, 11, 12, 17, 18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 01. 2004

国際調査報告の発送日

03. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか



4 S

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 8-60444 A (昭和電工株式会社) 1996. 03. 05, 段落【0004】 , 【0016】 , 図1 (ファミリーなし)	1-8, 11, 12, 14, 17, 18
A	J P 8-60446 A (昭和電工株式会社) 1996. 03. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-18
A	J P 49-92326 A (高砂化学工業株式会社) 1974. 09. 03, 全文 (ファミリーなし)	2, 3
A	J P 4-139013 A (矢崎総業株式会社) 1992. 05. 13, 全文 (ファミリーなし)	2, 3